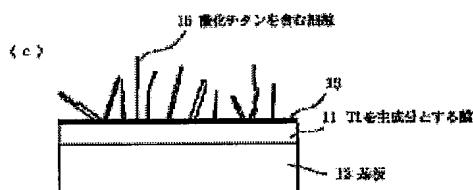


**PRODUCTION OF FINE LINE CONTAINING TITANIUM OXIDE, AND FINE LINE AND STRUCTURAL BODY PRODUCED BY THE PRODUCING METHOD****Publication number:** JP2000203998**Publication date:** 2000-07-25**Inventor:** IWASAKI TATSUYA; DEN TORU**Applicant:** CANON KK**Classification:****- international:** H01L31/04; B81C1/00; C30B11/12; C30B25/00; C30B29/62; H01L31/04; B81C1/00; C30B11/00; C30B25/00; C30B29/00; (IPC1-7): C30B29/62; H01L31/04**- European:** C30B11/12, C30B25/00F**Application number:** JP19990310601 19991101**Priority number(s):** JP19990310601 19991101; JP19980318562 19981110**Also published as:**

US6270571 (B1)

**Report a data error here****Abstract of JP2000203998****PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a producing method of fine lines containing titanium oxide having excellent crystallinity and a nano-size diameter, and especially titanium oxide whiskers.**SOLUTION:** This method includes a first process (a) to prepare a substrate 10 having a surface 11 containing titanium, a second process (b) to discretely arrange a material 13 different from titanium on the surface, and a third process (c) to heat treat the surface containing titanium subjected to the second process so as to form fine lines 15 containing titanium oxide.Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-203998

(P2000-203998A)

(43)公開日 平成12年7月25日(2000.7.25)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 30 B 29/62  
H 01 L 31/04

識別記号

F I

C 30 B 29/62  
H 01 L 31/04

テーマコード<sup>\*</sup>(参考)

C  
M

審査請求 未請求 請求項の数38 O.L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平11-310601  
(22)出願日 平成11年11月1日(1999.11.1)  
(31)優先権主張番号 特願平10-318552  
(32)優先日 平成10年11月10日(1998.11.10)  
(33)優先権主張国 日本(JP)

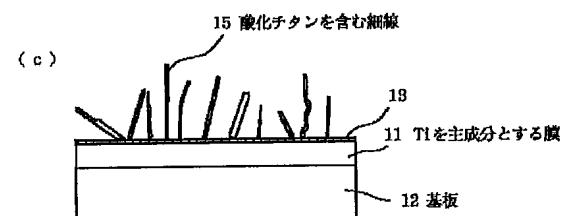
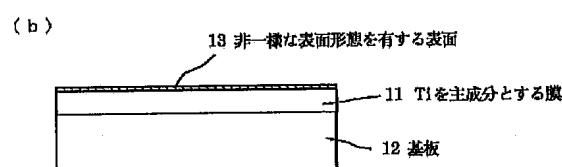
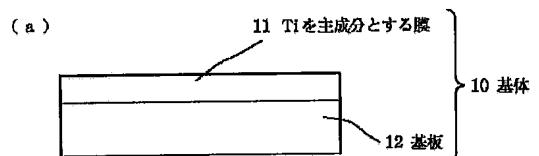
(71)出願人 000001007  
キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
(72)発明者 岩崎 達哉  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(72)発明者 田 透  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(74)代理人 100069017  
弁理士 渡辺 徳廣

(54)【発明の名称】 酸化チタンを含む細線の製造方法、該製造方法により製造された細線および構造体

(57)【要約】

【課題】 結晶性に優れ、ナノサイズの径を有する酸化チタンを含む細線、特に酸化チタンワイスラーの製造方法を提供する。

【解決手段】 チタンを含む表面11を有する基体10を用意する第一の工程(a)と、前記表面にチタンとは異なる材料13を離散的に配置する第二の工程(b)と、チタンを酸化する雰囲気中で、前記第二の工程を施した前記チタンを含む表面を熱処理して酸化チタンを含む細線15を形成する第三の工程(c)を有する酸化チタンを含む細線の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) チタンを含む表面を有する基体を用意する第一の工程、(B) 前記表面に、チタンとは異なる材料を離散的に配置する第二の工程、(C) チタンを酸化する雰囲気中で、前記第二の工程を施した前記チタンを含む表面を熱処理して酸化チタンを含む細線を形成する第三の工程を有することを特徴とする酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項2】 (A) チタンを含む表面を有する基体を用意する第一の工程、(B) 前記表面に、チタンとは異なる材料を島状に配置する第二の工程、(C) チタンを酸化する雰囲気中で、前記第二の工程を施した前記チタンを含む表面を熱処理して酸化チタンを含む細線を形成する第三の工程を有することを特徴とする酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項3】 前記チタンと異なる材料が、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Cu、Zn、Al、Zr、Moのいずれかであることを特徴とする請求項1または2に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項4】 前記チタンと異なる材料は、蒸着法、スパッタ法、CVD法のいずれかにより前記表面に形成されることを特徴とする請求項3に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項5】 前記第三の工程は、O<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>を含む雰囲気中で前記チタンを含む表面を熱処理する工程であることを特徴とする請求項1または2に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項6】 前記チタンを酸化する雰囲気は、H<sub>2</sub>Oを含む雰囲気であることを特徴とする請求項1または2に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項7】 前記チタンを酸化する雰囲気は、H<sub>2</sub>OおよびH<sub>2</sub>を含む雰囲気中であることを特徴とする請求項1、2または6に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項8】 前記雰囲気中のH<sub>2</sub>Oの分圧が、1.3×10<sup>-2</sup>Pa (10<sup>-4</sup>torr) 以上2.66×10<sup>3</sup>Pa (20torr) 以下であることを特徴とする請求項6または7に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項9】 前記雰囲気中のO<sub>2</sub>の分圧が、0.133Pa (10<sup>-3</sup>torr) 以上2.66×10<sup>4</sup>Pa (200torr) 以下であることを特徴とする請求項5に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項10】 前記雰囲気中のH<sub>2</sub>の分圧が、1.33Pa (100mtorr) 以上であることを特徴とする請求項5または7に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項11】 前記第三の工程における熱処理の温度が600°C以上900°C以下であることを特徴とする請

求項1または2に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項12】 (A) チタンを含む表面を有する基体を用意する第一の工程、(B) 前記表面に、チタンとは異なる金属元素を含む液体を接触させることにより、前記表面に前記金属元素を配置する第二の工程、(C) チタンを酸化する雰囲気中で熱処理して前記表面に酸化チタンを含む細線を形成する第三の工程を有することを特徴とする酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項13】 前記チタンとは異なる金属元素を含む液体は、該金属元素の水溶液であることを特徴とする請求項12に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項14】 前記水溶液は、酸溶液であることを特徴とする請求項13に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項15】 前記第二の工程は、前記液体に、前記基体を浸漬する工程であることを特徴とする請求項12に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項16】 前記第二の工程は、さらに前記液体に前記基体を浸漬した状態で前記チタンを含む表面を陽極酸化する工程であることを特徴とする請求項15に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項17】 前記金属元素が、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Cu、Zn、Al、Zr、Moのいずれかから選ばれた金属元素であることを特徴とする請求項12に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項18】 前記チタンを酸化する雰囲気は、O<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>を含む雰囲気であることを特徴とする請求項12に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項19】 前記チタンを酸化する雰囲気は、H<sub>2</sub>Oを含む雰囲気であることを特徴とする請求項12に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項20】 前記チタンを酸化する雰囲気は、H<sub>2</sub>OおよびH<sub>2</sub>を含む雰囲気であることを特徴とする請求項19に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項21】 前記雰囲気中のH<sub>2</sub>Oの分圧が、1.33×10<sup>-2</sup>Pa (10<sup>-4</sup>torr) 以上2.66×10<sup>4</sup>Pa (200torr) 以下であることを特徴とする請求項19または20に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項22】 前記雰囲気中のO<sub>2</sub>の分圧が、0.133Pa (10<sup>-3</sup>torr) 以上2.66×10<sup>4</sup>Pa (200torr) 以下であることを特徴とする請求項18に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項23】 前記雰囲気中のH<sub>2</sub>の分圧が、1.33Pa (100mtorr) 以上であることを特徴とする請求項18または20に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項24】 前記第三の工程における熱処理の温度

が600°C以上900°C以下であることを特徴とする請求項12に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項25】(A)チタンを含む表面を有する基体を用意する第一の工程、(B)前記表面を粗面化する第二の工程、(C)チタンを酸化する雰囲気中で熱処理して前記表面に酸化チタンを含む細線を形成する第三の工程を有することを特徴とする酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項26】前記第二の工程は、前記表面をエッチングする工程であることを特徴とする請求項25に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項27】前記チタンを酸化する雰囲気は、O<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>Oを含む雰囲気であることを特徴とする請求項25に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項28】前記チタンを酸化する雰囲気は、H<sub>2</sub>Oを含む雰囲気であることを特徴とする請求項25に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項29】前記チタンを酸化する雰囲気は、H<sub>2</sub>OおよびH<sub>2</sub>を含む雰囲気であることを特徴とする請求項28に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項30】前記雰囲気中のH<sub>2</sub>Oの分圧が、1.33×10<sup>-2</sup>Pa(10<sup>-4</sup>torr)以上2.66×10<sup>0</sup>Pa(20torr)以下であることを特徴とする請求項28または29に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項31】前記雰囲気中のO<sub>2</sub>の分圧が、0.133Pa(10<sup>-3</sup>torr)以上2.66×10<sup>4</sup>Pa(200torr)以下であることを特徴とする、請求項27に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項32】前記雰囲気中のH<sub>2</sub>の分圧が、13.3Pa(1000m torr)以上であることを特徴とする請求項27または29に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項33】前記第三の工程における熱処理の温度が600°C以上900°C以下であることを特徴とする請求項25に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項34】(A)チタンを含む表面を有する基体を用意する第一の工程、(B)前記表面に紫外線を照射する第二の工程、(C)チタンを酸化する雰囲気中で熱処理し、前記表面に酸化チタンを含む細線を形成する第三の工程を有することを特徴とする酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項35】酸化チタンを含む細線であって、請求項1、2、12、25または34の何れかに記載の製造方法により製造された酸化チタンを含む細線。

【請求項36】前記細線が、酸化チタンを含むウイスカーサイズであることを特徴とする請求項35に記載の酸化チタンを含む細線。

【請求項37】基体と、該基体上に請求項35記載の酸化チタンを含む細線を具備することを特徴とする構造

体。

【請求項38】前記細線が、酸化チタンを含むウイスカーサイズであることを特徴とする請求項37に記載の構造体。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化チタンを含む細線の製造方法、該製造方法により製造される細線および構造体に関する。特には酸化チタンウイスカーフ法に関する。さらに詳しくは、電子デバイスやマイクロデバイスなどの機能材料や構造材料などとして、広い範囲で利用可能な酸化チタンウイスカーフ法であり、特に機能材料の例としては光電変換素子、光触媒素子、電子放出材料などに関する。

##### 【0002】

【従来の技術】酸化チタン材料は、その光半導体特性や光触媒作用の応用として、光太陽電池、有害物質の分解、抗菌などを中心に研究が盛んに行われている。たとえば、特開平8-302498号公報には、酸化チタン微粒子の抗菌作用を建築材料に利用した例が開示されている。

【0003】また、グレツェル(M. Gratzel)らは、コロイド溶液の塗布、焼成により作成した数nmサイズのTiO<sub>2</sub>微粒子を用いて湿式太陽電池を試作し、エネルギー変換効率は7.1~7.9%を得ている。(B. O'Regan et al "NATURE" 353 (1991) 737)。この比較的大きな変換効率は、酸化チタンのサイズをナノメータサイズに小さくし、表面積を大きくすることで実現している。

【0004】他にも、最近では、酸化チタン表面に紫外線を照射すると、30~80nmの大きさで親水性と親油性領域が形成され、マクロには親水性と親油性を併せ持つ表面性を示すようになるという報告がなされている("NATURE" 388 (1997) 431)。

【0005】これらの例にも見てとれるように、酸化チタンは、その大きさをナノサイズまで小さくすることにより、新たな機能を有する材料となる可能性がある。これらは、n型半導体である酸化チタンを有する特徴的な長さより小さいサイズにすることにより、電子の閉じ込めや、表面作用において、特異な電気的、光学的、化学的性質が現れたものと考えられるが、その本質は明らかでない部分が多い。

【0006】これらを踏まえ、ナノサイズの酸化チタン材料は、電子デバイスやマイクロデバイスなどにおいて新たな機能材料や構造材料として、幅広い応用を期待できる。

##### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】このように、ナノサイズの大きさを有し、さらには結晶性の優れた酸化チタン材料を実現できれば、光電変換機能をはじめとする電気

的、光学的、化学的性質のさらなる向上が期待できる。しかしながら、従来、ナノサイズの大きさを有し結晶性に優れた酸化チタン材料を、簡便な手法で作成することは難しかった。

【0008】一般にナノサイズの材料を作成する方法として、フォトリソグラフィーをはじめ、電子線露光、X線露光などの微細パターン描画技術をはじめとする半導体加工技術による作成方法があげられる。しかし、これらの方法は、歩留まりの悪さや装置のコストが高いなどの問題があり、簡易な方法で再現性よく作成できる方法が望まれている。

【0009】また、先のM. Gratzelらの微粒子の作成方法はコロイド溶液の塗布と焼成による比較的簡単な方法であるが、作成される酸化チタンの結晶性や微粒子形状などに対して、制御性や再現性に課題がある。

【0010】他には、益田らが、酸化チタンにより、陽極酸化アルミナのレプリカをとり、ポーラスTiO<sub>2</sub>を構成した例が挙げられる（“Jpn. J. Appl. Phys.” 31 (1992) L1775～L1777, “J. of Materials Sci. Lett.” 15 (1996) 1228～1230）。しかし、この方法は、レプリカをとる過程において、多くの煩雑な工程を経なければならない事、電着によりTiO<sub>2</sub>を形成するためその結晶性が悪いことなどの課題が挙げられる。

【0011】一方、結晶性の優れる材料としてウィスカ一結晶が知られる。ウィスカ一結晶の作成方法としては、ハロゲン化物を原材料して用い、還元法、気相化学成長法により作成する方法が知られており、チタン化合物としてTiC、TiNなどが合成されている。

【0012】酸化チタンのウィスカーを作成した例としては、サブミクロンサイズのチタン酸カリウムウィスカーが開発され、繊維強化プラスチックや繊維強化金属、繊維強化セラミックへの応用が試みられている（“日本金属学会誌” 58 (1994) 69～77）。ただし、これらは粉末状のものであり、基板上に配することはできない。また、ウィスカーサイズが径0.2～1.0 μm、長さ5～60 μmであり、ナノサイズ特有の効果を引き出すためには、更なる微細化が必要である。

【0013】他には、シー コーデット (C. Coddet) らにより、Tiの板を、H<sub>2</sub>O含有雰囲気中で熱処理することで酸化チタンウィスカーの成長が選られた報告がある（“C. R. Acad. Sc. Paris,” t. 281 (1975) 507～510）が、この場合も径の太さは10 μm程度と太い。

【0014】本発明は、上記を鑑みてなされたものであり、結晶性に優れた酸化チタン材料、特にナノサイズの酸化チタン細線および酸化チタンウィスカー、それらの製造方法を提供するものである。さらには、基板上に上記酸化チタン細線あるいは酸化チタンウィスカーを配置

したナノ構造体を提供することを目的とするものである。

### 【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題に鑑みてなされたものである。即ち、本発明の第一の態様は、(A)チタンを含む表面を有する基体を用意する第一の工程、(B)前記表面に、チタンとは異なる材料を離散的に配置する第二の工程、(C)チタンを酸化する雰囲気中で、前記第二の工程を施した前記チタンを含む表面を熱処理して酸化チタンを含む細線を形成する第三の工程を有することを特徴とする酸化チタンを含む細線の製造方法にある。

【0016】また、本発明の第二の態様は、(A)チタンを含む表面を有する基体を用意する第一の工程、(B)前記表面に、チタンとは異なる材料を島状に配置する第二の工程、(C)チタンを酸化する雰囲気中で、前記第二の工程を施した前記チタンを含む表面を熱処理して酸化チタンを含む細線を形成する第三の工程を有することを特徴とする酸化チタンを含む細線の製造方法にある。

【0017】本発明の態様において、前記チタンと異なる材料が、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Cu、Zn、Al、Zr、Moのいずれかであることが好ましい。前記チタンと異なる材料は、蒸着法、スパッタ法、CVD法のいずれかにより前記表面に形成されることが好ましい。

【0018】前記第三の工程は、O<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>を含む雰囲気中で前記チタンを含む表面を熱処理する工程であることが好ましい。前記チタンを酸化する雰囲気は、H<sub>2</sub>Oを含む雰囲気であることが好ましい。前記チタンを酸化する雰囲気は、H<sub>2</sub>OおよびH<sub>2</sub>を含む雰囲気中であることが好ましい。

【0019】前記雰囲気中のH<sub>2</sub>Oの分圧が、1.33 × 10<sup>-2</sup> Pa (10<sup>-4</sup> torr) 以上2.66 × 10<sup>3</sup> Pa (20 torr) 以下であることが好ましい。前記雰囲気中のO<sub>2</sub>の分圧が、0.133 Pa (10<sup>-3</sup> torr) 以上2.66 × 10<sup>4</sup> Pa (200 torr) 以下であることが好ましい。前記雰囲気中のH<sub>2</sub>の分圧が、13.3 Pa (100 mtorr) 以上であることが好ましい。

【0020】前記第三の工程における熱処理の温度が600°C以上900°C以下であることが好ましい。

【0021】さらには、本発明の第三の態様は、(A)チタンを含む表面を有する基体を用意する第一の工程、(B)前記表面に、チタンとは異なる金属元素を含む液体を接触させることにより、前記表面に前記金属元素を配置する第二の工程、(C)チタンを酸化する雰囲気中で熱処理して前記表面に酸化チタンを含む細線を形成する第三の工程を有することを特徴とする酸化チタンを含む細線の製造方法にある。

【0022】前記チタンとは異なる金属元素を含む液体は、該金属元素の水溶液であることが好ましい。前記水溶液は、酸溶液であることが好ましい。前記第二の工程は、前記液体に、前記基体を浸漬する工程であることが好ましい。前記第二の工程は、さらに前記液体に前記基体を浸漬した状態で前記チタンを含む表面を陽極酸化する工程であることが好ましい。

【0023】前記金属元素が、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Cu、Zn、Al、Zr、Moのいずれかから選ばれた金属元素であることが好ましい。

【0024】さらには、本発明の第四の態様は、(A)チタンを含む表面を有する基体を用意する第一の工程、(B)前記表面を粗面化する第二の工程、(C)チタンを酸化する雰囲気中で熱処理して前記表面に酸化チタンを含む細線を形成する第三の工程を有することを特徴とする酸化チタンを含む細線の製造方法にある。前記第二の工程は、前記表面をエッチングする工程であることが好ましい。

【0025】さらには、本発明の第五の態様は、(A)チタンを含む表面を有する基体を用意する第一の工程、(B)前記表面に紫外線を照射する第二の工程、(C)チタンを酸化する雰囲気中で熱処理し、前記表面に酸化チタンを含む細線を形成する第三の工程を有することを特徴とする酸化チタンを含む細線の製造方法にある。

【0026】さらには、本発明の第六の態様は、酸化チタンを含む細線であって、上記の製造方法により製造された酸化チタンを含む細線にある。前記細線が、酸化チタンを含むウイスカーアルミニウムであることが好ましい。

【0027】さらには、本発明の第七の態様は、基体と、該基体上に上記の酸化チタンを含む細線を具備することを特徴とする構造体にある。前記細線が、酸化チタンを含むウイスカーアルミニウムであることが好ましい。

【0028】上記の本発明の製造方法によれば、結晶性に優れ、ナノサイズの径を有する酸化チタンを含む細線、特に、酸化チタンウイスカーアルミニウムを大量に制御性高く得ることができる。

#### 【0029】

【発明の実施の形態】本発明の酸化チタンを含む細線の製造方法について図2を用いて説明する。本発明の製造方法は、表面にチタンを有する基体を、酸化雰囲気中で熱処理することにより、基体の表面から酸化チタンを含む細線を成長させることを特徴とする。

【0030】特に、表面にチタンを有する基体は、その表面形態に非一様性を有するものを用いる。このように表面形態を非一様性にする事で、作成される酸化チタンウイスカーアルミニウムの径を細くし、さらにウイスカーアルミニウムの生成量を増やす事ができる。

#### 【0031】ここでチタンを有する表面形態の非一様性

とは、表面に数ミクロンから原子スケールの大きさの表面形態の異なる領域が広い面積にわたり多数形成されることを意味する。本発明においては、それぞれの領域の大きさは小さい方が、酸化チタンウイスカーアルミニウムの径を細くするためには好ましい。

【0032】チタンを有する表面形態の非一様性としては、例えば幾何学的形状としての凸凹を始め、材料、組成、結晶方位、結晶性などの物理的構成、ダングリングボンド、表面終端元素、表面酸化膜及びその膜厚などの表面化学状態、さらにはそれらに起因する仕事関数、親水性、抵抗率、融点、誘電率などの物理化学的性質などが挙げられる。

【0033】以下、図2(a)～(c)を用い、本発明の酸化チタンを含む細線の具体的な製造方法の一例を順に追って説明する。図2において、10は基体、11はTiを主成分とする膜、12は基板、15は酸化チタンを含む細線である。

#### 【0034】工程A(図2(a)参照)

まず、表面にチタン(Ti)を含む表面を有する基体10を用意する。基体10としては、表面にチタンを有していればよく、例えばチタンの板や、チタン合金の板、図2(a)に示すように石英ガラスやSi等の各種基板12上にTiを主成分とする膜11を形成した基体などを好ましく用いることができる。ここで、Tiを主成分とする膜11は、例えば、Tiを抵抗加熱蒸着、EB蒸着、スパッタ、CVD、メッキをはじめとする任意の製膜方法により成膜することができる。

#### 【0035】工程B(図2(b)参照)

続いて、Tiを含む表面を非一様な表面形態に処理する。具体的には、第一の手法として、Tiを含む表面上に、Tiとは異なる材料を被覆することにより行うことができる。また、第二の手法としては、Tiを含む表面上に、Tiとは異なる金属元素を含む液体を接触することによっても行うことができる。さらには、第三の手法として、Tiを含む表面を粗面化することによっても行うことができる。あるいは、また、第四の手法として、Tiを含む表面に紫外線を照射することによっても行うことができる。

【0036】上記第一の手法としては、基体表面を覆いつくさない程度に、チタン以外の元素として、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Cu、Zn、Al、Zr、Mo等を微量、配する。つまり、上記材料を、Tiを含む表面上に、島状あるいは離散的に形成する。この様にすることで、Tiを含む表面が露出している箇所と、上記チタン以外の元素で覆われている箇所とが多数形成され、前述の非一様な表面形態を形成することができる。

【0037】上記チタン以外の元素を島状、あるいは離散的に付与する方法としては、抵抗加熱蒸着、EB蒸着、スパッタ、CVD、ゾルゲルなどの成膜方法を用い

ることができる。

【0038】また、上記第二の手法としては、チタン以外の元素がイオンとして溶解した溶液を、前記Tiを含む表面に接触させることで、基体表面の形態を非一様とする手法が挙げられる。この手法によれば、溶液中のイオンが上記Tiを含む表面に作用し、例えば上記表面の終端処理を行った状態となり、基体表面の形態を非一様とすることができる。

【0039】上記チタン以外の元素としては、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Cu、Zn、Al、Zr、Mo等の金属を好ましく用いることができる。

【0040】また、さらには、上記溶液を酸溶液として、上記金属イオンを含む酸溶液中で、前記Tiを含む表面上に上記元素を付与するとともに、該表面を酸化させることによっても本工程を行うことができる。さらには、また、上記金属イオンを含む酸溶液を所謂電解液として用い、前記Tiを含む表面を陽極とし、陽極酸化法によって前記Tiを含む表面を酸化させることによっても本工程を行うことができる。

【0041】上記陽極酸化工程に用いることのできる陽極酸化装置の概略を図5に示す。図5中、50は恒温槽であり、51は反応容器、10は陽極に相当する前述の基体、53はPtカソード、54は電解液、56は陽極酸化電圧を印加する電源、55は陽極酸化電流を測定する電流計である。図では省略してあるが、このほか電圧、電流を自動制御、測定するコンピュータ、などが組み込まれている。基体10およびカソード53は、恒温水槽により温度を一定に保たれた電解液中に配置され、電源により基体（陽極）、カソード間に電圧を印加することで陽極酸化が行われる。

【0042】上記電解液の酸溶液としては、たとえば、シュウ酸、りん酸、硫酸、クロム酸溶液などが挙げられる。陽極酸化電圧、温度などの諸条件は、適宜設定することができる。

【0043】また、ここでは、陽極酸化工程に用いる電解液（酸溶液）中に、上記イオンを含有せしめた例を示した。しかし、上記イオンを含有しない電解液中で、上記Tiを含む表面を陽極酸化し、さらに、上記金属イオンを含有する溶液を上記陽極酸化後のTiを含む表面に接触させる処理も適用できる。

【0044】上記第一の手法または第二の手法により、Tiを含む表面にTiとは異なる異種元素が付与されることで、前述の非一様な表面形態を形成することができる。

【0045】上記第一、第二の手法によれば、Tiを含む表面に異種元素を配することに起因して、後述の熱処理工程時にこれらが起点となり、一種の触媒作用により酸化チタンを含む細線の成長促進に寄与すると考えられる。

【0046】また、上記第三の手法としては、Tiを含む表面を粗面化する手法が挙げられる。粗面化の程度としては、 $R_A \leq 1 \mu m$ が好ましい。粗面化する手法としては、エッチング液で、前記Tiを含む表面に化学的に凹凸を形成する方法や、ブラスターや研磨やプラズマ処理などで前記Tiを含む表面に物理的に凹凸を形成する方法などが適用できる。この様にTiを含む表面に凹凸を形成することで、前述の非一様な表面形態を形成することができる。

【0047】また、上記第四の手法としては、Tiを含む表面に、紫外線を照射する手法が挙げられる。この紫外線照射により、Tiを含む表面に化学状態（例えばチタンの酸化数）の異なる領域が形成できると考えられる。これは、例えば、上記紫外線照射を酸化雰囲気（酸溶液中あるいはオゾン雰囲気中）で行うことによっても、顕著な効果を達成することができる。

【0048】また、ここでは、工程Aと工程Bとを分けたプロセスを示したが、上記工程Aと同時に、前述の非一様な表面形態を形成することも可能である。

【0049】具体的には、前記工程Aにおいて示した様に、基板12上にTiを主成分とする膜11を形成する場合は、成膜条件を適宜設定すると、薄膜内にグレインや異常成長などを生じさせることができ、その結果、前述の非一様な表面形態を有する基体10とすることができる。また、この様にして、非一様な表面形態をもつTiを主成分とする膜11を作成した場合には、本工程Bを省き、酸化雰囲気中で熱処理を行う次工程Cを行うことができる。しかし、工程Bは別工程として制御性良く施すことが好ましい。

【0050】以上説明した、本工程Bを施すことにより、非一様な表面形態を得ることができ、その結果、作成される酸化チタンを含む細線の径を細くすることができる。これは、上記した工程Bによる表面処理により、不均一領域がTiを含む表面上に形成され、これにより酸化チタン細線の径を細くすることにつながるものと考えられる。

【0051】すなわち、本発明においては、酸化チタンを含む細線を形成するための熱処理工程前に、Tiを含有する基体表面に、微細な凹凸を形成したり、微細な表面状態の異なる領域を形成したり、他元素を付与することで、それぞれの領域、領域の界面において細線の成長を促進することができる。この機構については明らかでないが、異種材料との界面や結晶粒界に多く存在する表面欠陥やチタン酸化数の小さな表面サイトが細線形成の開始点となり易いと考えられる。さらには、酸溶液中の処理や紫外線照射は、粒界の増強、上記表面サイト数の増加などに寄与するものと考えられる。

【0052】工程C（図2(c)参照）  
引き続き、チタンを酸化する雰囲気下で熱処理する。本工程により、基体表面のチタンと酸化雰囲気を反応せし

め、酸化チタンを含む細線15が形成される。

【0053】ここで上記熱処理を行う反応装置の一例について、図4を用いて説明する。図4中41は反応容器であり、40は前述の基体、43は赤外線吸収板であり試料ホルダーの役割もになっている。44は酸化雰囲気のガスを導入するガス導入管であり、基体付近での原料ガス濃度が均一になるよう配置されていることが好ましい。46はガスの排気ラインであり、ターボ分子ポンプやロータリーポンプへと接続されている。47は基板加熱用の赤外線ランプであり、48は赤外線を効率良く赤外線吸収板へ集めるための集光ミラーである。図では省略してあるが、このほか容器内の圧力をモニターする真空ゲージや基体の温度を測定する熱電対などが組み込まれている。勿論ここで説明した装置ばかりでなく、外部から全体を加熱する電気炉型の装置であってもかまわない。

【0054】熱処理を施す酸化雰囲気及び温度は、適宜設定される。熱処理の温度は600°C～900°Cの範囲が好ましい。

【0055】また、上記Tiを酸化する酸化雰囲気としては、H<sub>2</sub>OガスやO<sub>2</sub>ガス等を用いることができる。また、適度な全圧に制御するために、上記酸化雰囲気に不活性雰囲気を混合して用いることができる。特には、Tiを酸化する酸化雰囲気としては、H<sub>2</sub>Oガスが好ましい。さらには、上記酸化雰囲気中に、水素(H<sub>2</sub>ガス)を混合することが、酸化チタン細線の径を細くし、生成量を増やすことができることから、好ましい。

【0056】以上説明したように、本発明の酸化チタン細線の製造方法は、表面にチタン元素を有する基体を、上記のように、非一様化した上で、水蒸気およびあるいは酸素等の酸化雰囲気中で熱処理することにより、気相(酸化雰囲気)一固相(チタン)反応を用いて酸化チタンを細線状に成長せしめるものである。

【0057】本発明の製造方法によれば、細線の径として数nmから数μm径にわたり、長さは数10nm～数10μmにわたり、形状を制御して酸化チタンウィスカーを作成することが可能である。以上の工程AからCにより、酸化チタンを含む細線を形成することができる。

【0058】次に、本発明の製造方法により形成される酸化チタンを含む細線15について説明する。

【0059】上述の製造方法によれば、酸化チタンを中心とした酸化チタン細線が得られる。また、特には、結晶性の高い酸化チタンウィスカーを得ることができる。また、この酸化チタンウィスカーは、上記製造作成条件により、ルチル型、アナターゼ型の結晶構造をとることができる。一般に、ウィスカ(ひげ結晶)とは針状に成長した結晶を指すことが多いが、本発明においては結晶性の有無に関わらず、屈曲したもの、枝別のあるもの、螺旋状のものも含め、十分なアスペクト比を有する線状の形状を有するものとする。

【0060】図1は、本発明の製造方法により製造される酸化チタンを含む細線、例えば酸化チタンウィスカーの形状の例を示す概略図である。図1に示す様に、本発明の製造方法により製造される酸化チタンウィスカーの形状は、図1(a)のように紐状のもの、図1(b)のように柱状のもの、図1(c)のように柱状で太さが段階的に変わるもの、図1(d)に示すように複数の柱状体が合体した形状のものが得ができる。

【0061】図1(b)、(c)、(d)に示した本発明で得られる酸化チタンを含む細線は、面方位を示すエッジ形状を有し、所謂ウィスカー結晶である。作成条件に依存するが、ウィスカーの太さは数nm～数μmであり、長さは数10nm～数百μmの範囲のものを得ることができる。

【0062】また、本発明の製造方法を用いると、図3のように、基体10と、基体に対して方向性を有して配されたする酸化チタンを含む細線15を有すから構造体とすることができます。勿論、ナノ構造体の基体から、酸化チタンを含む細線15を分離して、利用することも可能である。

【0063】本発明の製造方法により製造された酸化チタンを含む細線は、結晶性にすぐれ、かつその径がナノサイズであるため、光電変換素子、光触媒、電子放出素子をはじめ、各種電子デバイスやマイクロデバイスなどの機能材料や、構造材料などとして、広い範囲で応用可能である。また、本発明の酸化チタンを含む細線は、プラスチックなどの強化材として用いることもできる。

#### 【0064】

【実施例】以下に実施例をあげて、本発明を具体的に説明する。

#### 【0065】実施例1

以下、図2(a)～(c)を用い、本発明の酸化チタン細線の製造方法を順に追って説明する。

#### 【0066】工程(a)

本実施例の基板12には、石英基板を用い、有機溶剤および純水により十分に洗浄後、スパッタ法により厚さ1μmのTiの膜11を製膜し、基体10を構成した(図2a)参照)。本工程後に、FE-SEM観察を行ったところ、Tiの膜11の表面にサブミクロンサイズのグレイン(非一様な表面)が観察された。

#### 【0067】工程(c)

引き続き、試料を、水蒸気、ヘリウムの混合雰囲気下で、熱処理を施すことで酸化チタンウィスカーを成長させた。

【0068】本実施例においては、試料を図4に示した反応装置に設置して、まずヘリウムガスにより、5°Cに保持した純水(蒸気圧864.5Pa(6.5torr))をバーリングし、ガス導入管44から流量50m<sup>3</sup>/minで導入して反応容器内の圧力を10.108×10<sup>4</sup>Pa(760torr)に維持した。そして赤

外線ランプを点灯して試料温度を700°Cで1 hrの熱処理を施した。そして赤外線ランプを消して、基板温度を室温にしてからガス供給を遮断し試料を大気中に取り出した。

#### 【0069】評価（構造観察）

取り出したサンプルの表面、断面をFE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope: 電界放出走査型電子顕微鏡) にて観察した。その結果、基体から、酸化チタンのウィスカの成長が確認された。また、X線回折によりルチル型酸化チタンの存在が示された。

【0070】また、酸化チタンウィスカの形状は、ウィスカの径は100 nm～300 nm程度、長さは数100 nm～数10 μmであり、図1 (b) に示すような直線性に優れた柱状のウィスカが少数見られた。また、ウィスカの中には、面方位を示すエッジ形状を有するものがあり、明らかにウィスカ結晶成長したものであった。

#### 【0071】実施例2

本実施例においては、酸化チタンを含む細線を形成した。以下、図2 (a)～(c) を用い、本発明の酸化チタン細線の製造方法を順に追って説明する。

#### 【0072】工程 (a)

本実施例の基板12には、石英基板を用い、有機溶剤および純水により十分に洗浄後、スパッタ法により厚さ1 μmのTi膜11を製膜し、基体10を構成した(図2 a) 参照)。

#### 【0073】工程 (b)

陽極酸化工程を施した。陽極酸化は、図5に示す陽極酸化装置を用い、酸電解液は0.3 M シュウ酸水溶液とし、恒温水槽により溶液を17°Cに保持した。陽極酸化電圧はDC 40Vとし、陽極酸化処理時間は1 minとした。本工程後に、陽極酸化後の表面をAFM(原子間力顕微鏡)及びSEMで観察したところ、表面には数10 nmの凹凸が確認された。

#### 【0074】工程 (c)

引き続き、試料を、水蒸気、ヘリウムの混合雰囲気下で、熱処理を施すことで酸化チタンを含む細線15を成長させた。

【0075】本実施例においては、試料を図4に示した反応装置に設置して、まずヘリウムガスにより、5°Cに保持した純水(蒸気圧864.5 Pa (6.5 torr))をバーリングし、ガス導入管44から流量50 m l/minで導入して反応容器内の圧力を $10.108 \times 10^4$  Pa (760 torr)に維持した。そして赤外線ランプを点灯して試料温度を700°Cで1 hrの熱処理を施した。そして赤外線ランプを消して、基板温度を室温にしてからガス供給を遮断し試料を大気中に取り出した。

#### 【0076】評価（構造観察）

取り出したサンプルの表面、断面をFE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope: 電界放出走査型電子顕微鏡) にて観察した。その結果、基体から、酸化チタンのウィスカの成長が確認された。また、X線回折によりルチル型酸化チタンの存在が示された。

【0077】また、酸化チタンウィスカの形状は、径が実施例1に比べて細く、10 nm～100 nm程度、長さは数100 nm～数10 μmであり、図1 (b) に示すように直線性に優れ、柱状のウィスカが見られた。また、ウィスカの量は、実施例1に比べて若干多かった。また、ウィスカの中には、面方位を示すエッジ形状を有するものがあり、明らかにウィスカ結晶成長したものであった。

#### 【0078】実施例3

本実施例においては、工程(a)において、Ti膜を製膜後、Ti膜上にさらにAl膜を0.5 nm相当量、島状に蒸着形成した。他の工程は実施例2に準じた。

【0079】本実施例において、酸化チタンウィスカの形状は、径は30 nm～200 nm程度、長さは数100 nm～数10 μmであり、図1 (b) に示すように直線性に優れ、柱状のウィスカが見られた。また、ウィスカの量は、実施例2に比べて、若干多かった。

【0080】また、同様な効果が、Alの代わりに、Ba、Zr、Mo、Y、La、Cu、Zn、Zr、Moを用いた場合にも確認された。これより、Ti膜表面にAlをはじめとするTi以外の元素を島状あるいは離散的に配することで、酸化チタンウィスカの生成量が増えることがわかった。

#### 【0081】実施例4および実施例5

本実施例においては、工程(b)において、陽極酸化用電解液として、0.3 M 硫酸(実施例4)、0.3 M 硫酸に $A_1_2(SO_4)_3$ を0.01 M 加えた電解液(実施例5)を用いた。他の工程は実施例2に準じた。

【0082】本実施例4、5において、酸化チタンウィスカの径は、10 nm～100 nm程度、長さは数100 nm～数10 μmであり、図1 (b) に示すように直線性に優れた、柱状のウィスカが見られた。また、ウィスカの量は実施例4に比べて実施例5の方が多かった。

【0083】実施例5では、金属イオンを含有する酸溶液中で陽極酸化を行ったが、同様な効果が、Alイオンの代わりに、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Cu、Znなどのイオンを用いた場合にも確認された。これより、陽極酸化用電解液にAlをはじめとする他元素イオンを加えることで、Ti膜表面にTi以外の元素を配し、酸化チタンウィスカの生成量を増やすことができる事がわかった。

#### 【0084】実施例6

本実施例においては、工程(c)において、水蒸気、ヘ

リウム、水素の混合雰囲気下で熱処理を施すことで、酸化チタンウィスカーを形成した。本実施例においては、まず50倍ヘリウム希釈の水素ガスにより、5°Cに保持した純水をバーリングし、ガス導入管4.4から流量5.0 ml/minで導入して反応容器内の圧力を $10.108 \times 10^4$  Pa (760 torr) に維持し、700°Cで1 hrの熱処理を施した。他の工程は実施例4に準じた。

【0085】本実施例において、酸化チタンウィスカーの形状は、および径は実施例4に比べてさらに細く5 nm～50 nm程度、長さは数100 nm～数μmであり、量も多かった。形状は、図1(a)のように紐状のもの、図1(b)のように柱状のもの、図1(c)のように柱状で太さが段階的に変わるもの、図1(d)に示すように複数の柱状体が合体した形状のものなどが見られた。また、図1(b)や(c)、(d)の中には、面方位を示すエッジ形状を有するものがあり、明らかにウィスカー結晶の成長したものであった。

【0086】これより、水素を含有する雰囲気中で熱処理することにより、酸化チタンウィスカーの径が細くなり、生成量が増える傾向があることがわかった。

#### 【0087】実施例7

本実施例においては、工程(c)において、水蒸気、ヘリウム、水素の混合雰囲気下で、熱処理を施すことで、酸化チタンウィスカーを形成した。本実施例においては、50倍ヘリウム希釈の水素ガスにより、純水をバーリングし、ガス導入管4.4から流量5.0 ml/minで導入して反応容器内の圧力を $10.108 \times 10^4$  Pa (760 torr) に維持し、700°Cで1 hrの熱処理を施した。純水の温度をそれぞれ、1°C、5°C、10°Cに設定することで蒸気圧を変え、雰囲気中のH<sub>2</sub>O濃度を制御した。他の工程は実施例2に準じた。

【0088】酸化チタンウィスカーの形状は、H<sub>2</sub>O分圧が大きいほど、ウィスカー径が太い傾向があった。また、ウィスカーの生成量も多い傾向にあった。

#### 【0089】実施例8

本実施例においては、工程(c)において、酸素、窒素、水素の混合雰囲気下で熱処理を施すことで、酸化チタンウィスカーを形成した。本実施例においては、酸素20%、水素2%、窒素78%の混合ガスをガス導入管4.4から流量5.0 ml/minで導入して反応容器内の圧力を $10.108 \times 10^4$  Pa (760 torr) に維持し、700°Cで1 hrの熱処理を施した。他の工程は実施例2に準じた。

【0090】酸化チタンウィスカーの形状は、酸化雰囲気としてH<sub>2</sub>Oを用いた場合に比べウィスカー径が太く、長さが短い傾向があったが、直線性は良好であった。また、ウィスカーの生成量も多い傾向にあった。

#### 【0091】実施例9

本実施例においては、工程(c)において、熱処理の温

度を600°C、700°C、800°C、900°C、1000°Cに変化させた。他の工程は実施例4に準じた。

【0092】熱処理温度600°Cの試料においては、酸化チタン細線はわずかしか存在せず、その長さも短かった。熱処理温度を上げるに連れ、酸化チタンウィスカーの長さが長くなる傾向を有し、700°Cでは長さ数ミクロンの酸化チタンウィスカーが数多く見られるようになった。800°Cにおいては、酸化チタンウィスカーの太さが太くなる傾向が見られた。また、1000°Cにおいてはウィスカーが短くなる傾向を呈した。

#### 【0093】実施例10

本実施例においては、工程(b)において、陽極酸化電圧を0V、10V、20V、30V、40Vとした。他の工程は実施例4に準じた。陽極酸化電圧が高いときに、ウィスカーの太さが細い傾向があり、特に20V以上の陽極酸化電圧を用いた試料においては、300 nm以下の径を有するウィスカーが多数を占めた。

#### 【0094】実施例11

本実施例は酸化チタンウィスカーを具備するナノ構造体を作成した例である。本実施例においては、工程(c)を除き、実施例4に準じた。本実施例の工程(c)においては、反応容器内に酸素ガスを流量5.0 ml/minで導入して反応容器内の圧力を $133$  Pa (1 torr) とし、基体温度を600°C、1 hrの熱処理を施した。

【0095】FE-SEMにより図3に示すようなウィスカー及びナノ構造体を確認した。さらにX線回折によりアナターゼ型酸化チタンの存在を確認した。

【0096】本実施例11のナノ構造体及び実施例4、8で作成したナノ構造体に、Ptを5 nm蒸着し、メタノール水溶液(メタノール:水=1:6)中に入れ、高圧水銀ランプで光照射を行ったところ、水素が確認され、それぞれが光触媒活性を有することを確認した。発生する水素量は、本実施例11、実施例4、実施例8の順に多かった。

#### 【0097】実施例12

以下、図2(a)～(c)を用い、本発明の酸化チタン細線の製造方法を順に追って説明する。

#### 【0098】工程(a)

純度99.99%のTi板を基体10として用意した。

#### 【0099】工程(b)

上記Ti板10を硫酸とグリセリンの混合浴中で電解研磨した後、粒径0.25 μmのダイアモンド研磨剤で表面処理を施すことにより、表面にサブミクロンサイズの凹凸を形成した。この基体10の表面をAFM(原子間力顕微鏡)及びSEMで観察したところ、数100 nmの凹凸が確認された。

【0100】上記試料を、実施例2と同様の条件で工程(c)を行ったところ、実施例2と同様に、径が50～100 nm程度の酸化チタンウィスカーを多量に得ることができた。また、ウィスカーの中には、面方位を示す

エッジ形状を有するものがあり、明らかにウィスカーエッジ成長したものであった。

#### 【0101】実施例13

以下、図2(a)～(c)を用い、本実施例の酸化チタン細線の製造方法を順に追って説明する。

#### 【0102】工程(a)

本実施例の基板12には、石英基板を用い、有機溶剤および純水により十分に洗浄後、スパッタ法により厚さ1μmのTiの膜11を成膜し、基体10を構成した(図2a)参照)。

#### 【0103】工程(b)

本実施例では、上記Ti膜11上に、0.5nm相当量のBaを真空蒸着することにより、Ti膜11表面に不連続Ba膜を形成した。

#### 【0104】工程(c)

引き続き、試料を、水蒸気、ヘリウムの混合雰囲気下で、熱処理を施すことで酸化チタンウィスカーエッジ成長させた。

【0105】本実施例においては、試料を図4に示した反応装置に設置して、まずヘリウムガスにより、5°Cに保持した純水(蒸気圧864.5Pa(6.5torr))をバーリングし、ガス導入管44から流量50m1/minで導入して反応容器内の圧力を10.108×10<sup>4</sup>Pa(760torr)に維持した。そして赤外線ランプを点灯して試料温度を700°Cで1hrの熱処理を施した。そして赤外線ランプを消して、基板温度を室温にしてからガス供給を遮断し試料を大気中に取り出した。

#### 【0106】評価(構造観察)

取り出したサンプルの表面、断面をFE-SEM(Field Emission-Scanning Electron Microscope:電界放出走査型電子顕微鏡)にて観察した。その結果、基体から、酸化チタンのウィスカーエッジ成長が確認された。また、X線回折によりルチル型酸化チタンの存在が示された。

【0107】また、酸化チタンウィスカーエッジ成長の形状は、ウィスカーエッジの均一性が良く、またウィスカーエッジ成長の長さが比較的、長かった。これより、表面の不連続Ba膜が触媒作用をし、ウィスカーエッジ成長を促進したと考えることができる。

【0108】また、Baの代わりにAl、Cu、Zn、Zr、Moの不連続膜を形成した場合においても、同様な効果がみられた。

#### 【0109】実施例14

本実施例においては、実施例13の工程(b)に代えて、0.1M ZnNO<sub>3</sub>水溶液中に浸漬させることで、表面にZnを付与した。上記試料を、実施例13と同様な条件で熱処理を施したところ、比較的直線性に優れたウィスカーエッジ成長が高密度に成長し、また細いウィスカーエッジ成長が多かった。

【0110】これより、表面にZnを付与された場所においてウィスカーエッジ成長が促進したと考えられる。また、ZnNO<sub>3</sub>のかわりに、LiNO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、KCl、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、BaCl<sub>2</sub>、Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CuSO<sub>4</sub>、Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>などの水溶液に浸漬した場合も同様な効果が得られた。

#### 【0111】実施例15

本実施例においては、実施例13の工程(b)に代えて、濃度10g/1のCuSO<sub>4</sub>水溶液中で、上記Ti膜11に負電位を印可する事で、Cuを1nm膜厚の相当量を電着した。

【0112】上記試料を、実施例13と同様な条件で熱処理を施したところ、ウィスカーエッジ成長が良くなり、またウィスカーエッジ成長の長さが比較的、長かった。これより、表面の不連続(島状)Cu膜が触媒作用をし、ウィスカーエッジ成長を促進したと考えることができる。

#### 【0113】実施例16

本実施例においては、実施例13の工程(b)に代えて、0.1M硫酸溶液中に基体10を浸漬させた。上記試料を、実施例13と同様な条件で熱処理を施したところ、比較的直線性に優れ、また細いウィスカーエッジ成長が多かった。

【0114】これより、硫酸中に浸漬することで、Ti表面の結晶面や化学状態に依存した酸化速度の差異によって、酸化膜の生成と微細な凸凹が生じ、これによってウィスカーエッジ成長が促進したと考えられる。

#### 【0115】実施例17

本実施例においては、実施例2の工程(b)と同じように陽極酸化を行った後、さらに1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中に基体10を浸漬し高圧水銀ランプ(出力5kW)を5min間照射した。

【0116】上記基体10を、実施例2と同様な条件で熱処理を施したところ、細いウィスカーエッジ成長が多く、ウィスカーエッジ成長の量も比較的多かった。これより、紫外線照射により表面状態の違いに起因したエッチング速度の差による、結晶粒界の増強、凹凸が増強され、ウィスカーエッジ成長を促進したと思われる。

#### 【0117】実施例18

以下、図2(a)～(c)を用い、本実施例の酸化チタン細線の製造方法を順に追って説明する。

#### 【0118】工程(a)

本実施例の基板12には、石英基板を用い、有機溶剤および純水により十分に洗浄後、日本エロジル製の酸化チタン微粒子P25をゲル化させ、石英ガラス基板上に塗布した後、大気中で500°Cで30minの焼成を行うことで厚さ10μm程度の酸化チタン膜11を成膜し、基体10を構成した(図2a)参照)。

#### 【0119】工程(b)

続いて、上記酸化チタン膜11に、高圧水銀ランプ(出

力5 kW)により紫外線を5 min間照射した。

#### 【0120】工程(c)

引き続き、試料を、水蒸気、ヘリウムの混合雰囲気下で、熱処理を施すことで酸化チタンウィスカーを成長させた。

【0121】本実施例においては、試料を図4に示した反応装置に設置して、まずヘリウムガスにより、5°Cに保持した純水(蒸気圧864.5 Pa (6.5 torr))をバーリングし、ガス導入管44から流量50 m l/minで導入して反応容器内の圧力を10.108 × 10<sup>4</sup> Pa (760 torr)に維持した。そして赤外線ランプを点灯して試料温度を700°Cで1 hrの熱処理を施した。そして赤外線ランプを消して、基板温度を室温にしてからガス供給を遮断し試料を大気中に取り出した。

#### 【0122】評価(構造観察)

取り出したサンプルの表面、断面をFE-SEM(Field Emission-Scanning Electron Microscope: 電界放出走査型電子顕微鏡)にて観察した。

【0123】その結果、基体から、酸化チタンのウィスカーアイソラートの成長が確認された。また、X線回折によりルチル型酸化チタンの存在が示された。また、数10 nm 大さのウィスカーアイソラートが多量に成長していることが確認され、紫外線照射を施すことでウィスカーアイソラートが高密度に成長することが確認された。

【0124】紫外線照射により酸化チタン表面において、ナノメートルサイズで化学状態(たとえばチタンの酸化度)の異なる領域が形成され、それぞれの領域におけるH<sub>2</sub>O雰囲気との反応速度の差が生じたことに起因し、ウィスカーアイソラートが高密度に成長したと考えられる。

#### 【0125】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明の製造方法により、基体から、結晶性に優れ、ナノサイズの径を有する酸化チタンを含む細線、特に酸化チタンウィスカーアイソラートを得ることができる。また、特に基体上に、方向性を有した酸化チタンを含む細線、特に酸化チタンウィス

カーアイソラートを配したナノ構造体を実現できる。

【0126】本発明のチタンを主材料とするナノ構造体は、光電変換素子、光触媒、電子放出素子をはじめ、各種電子デバイスやマイクロデバイスなどの機能材料や、構造材料などとして、広い範囲で応用可能である。また、本発明の酸化チタンウィスカーアイソラートは、プラスチックなどの強化材として用いることもできる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の酸化チタンを含む細線の形状の例を示す概略図である。

【図2】本発明の酸化チタンを含む細線およびナノ構造体の製造方法の一実施態様を示す工程図である。

【図3】本発明の酸化チタンを含む細線を具備するナノ構造体を示す概念図である。

【図4】酸化チタンウィスカーアイソラート成長時の熱処理反応装置を示す概念図である。

【図5】陽極酸化装置を示す概念図である。

#### 【符号の説明】

10 基体

11 Tiを主成分とする膜

12 基板

13 非一様な表面形態を有する表面

15 酸化チタンを含む細線

41 反応容器

43 赤外線吸収板

44 ガス導入管

46 排気ライン

47 赤外線ランプ

48 集光ミラー

49 赤外線透過窓

50 恒温槽

51 反応容器

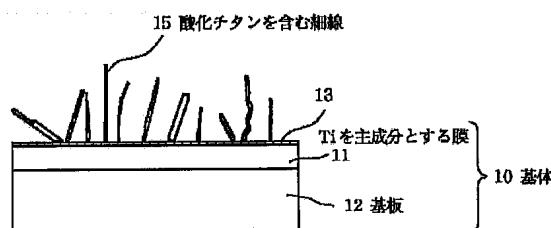
53 カソード

54 電解液

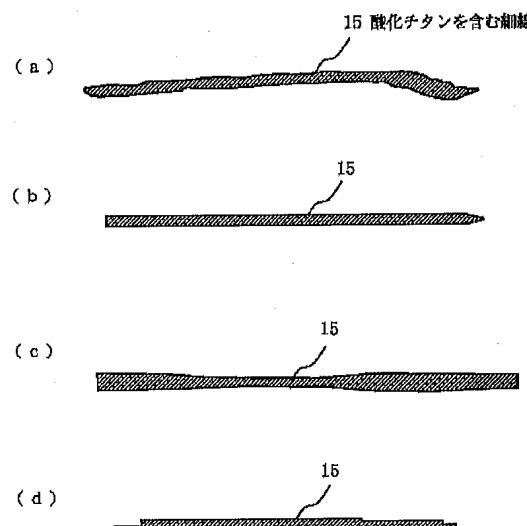
55 電流計

56 電源

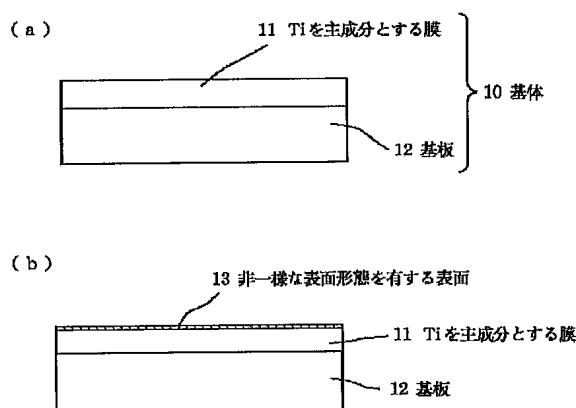
#### 【図3】



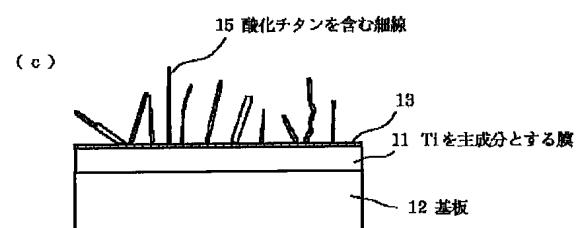
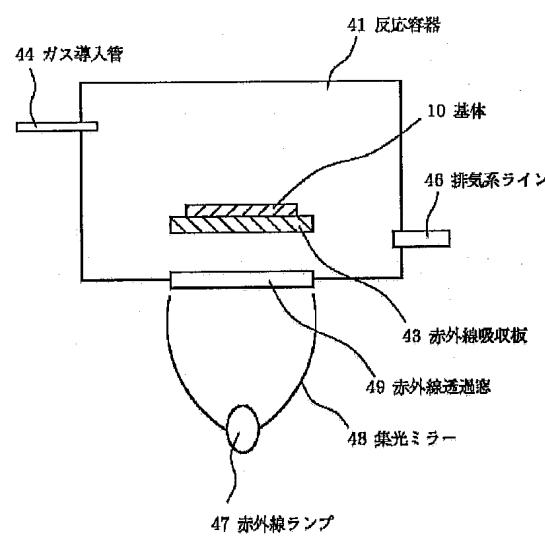
【図1】



【図2】



【図4】



【図5】

